

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

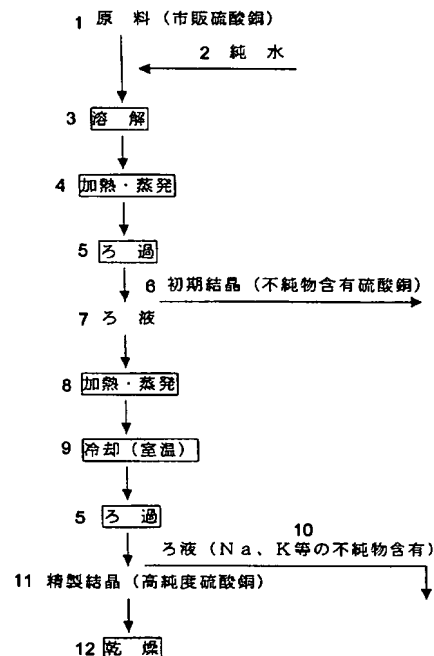
(10) 国際公開番号
WO 2004/022486 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01G 3/10 [JP/JP]; 〒105-8407 東京都 港区 虎ノ門二丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010251
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 12 日 (12.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-259755 2002 年 9 月 5 日 (05.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 新藤 裕一郎 (SHINDO, Yuichiro) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市 華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP). 竹本 幸一 (TAKE-MOTO, Kouichi) [JP/JP]; 〒319-1535 茨城県 北茨城市 華川町白場 1 8 7 番地 4 株式会社日鉱マテリアルズ 磯原工場内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒105-0002 東京都 港区 愛宕一丁目 2 番 2 号 虎ノ門 9 森ビル 3 階 小越国際特許事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: HIGH PURITY COPPER SULFATE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 高純度硫酸銅及びその製造方法



(57) Abstract: A high purity copper sulfate having a purity of 99.99 % or higher and a content of a transition metal such as Fe, Cr or Ni of 3 wt ppm or less; and a method for producing the high purity copper sulfate which comprises dissolving copper sulfate crystals in pure water, concentrating the resultant solution by evaporation, removing the crystals precipitated in an early stage of crystallization, and subjecting the residual solution to further concentration, to effect crystallization, followed by filtration. The method allows the efficient removal of impurities from commercially available copper sulfate crystals at a low cost through dissolution with pure water and concentration by heating.

(57) 要約: 硫酸銅結晶を純水に溶解した後、蒸発濃縮を行い、初期に析出する結晶を除去した後、さらに蒸発濃縮することにより結晶化させ、これをろ過して高純度硫酸銅とすることを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法及び純度が99.99wt%以上であり、Fe、Cr、Ni等の遷移金属が3wtppm以下であること特徴とする高純度硫酸銅。市販の硫酸銅結晶を純水による溶解と加熱濃縮により、低コストで不純物を効率的に除去できる高純度硫酸銅の製造方法を提供する

- 1...RAW MATERIAL (COMMERCIAL COPPER SULFATE)
2...PURE WATER
3...DISSOLUTION
4...HEATING AND VAPORIZATION
5...FILTRATION
6...INITIAL CRYSTAL (IMPURITIES-CONTAINING COPPER SULFATE)
7...FILTRATE
8...HEATING AND VAPORIZATION
9...COOLING (ROOM TEMPERATURE)
10...FILTRATE (CONTAINING IMPURITIES SUCH AS Na AND K)
11...PURIFIED CRYSTALS (HIGH PURITY COPPER SULFATE)
12...DRYING



(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

5 高純度硫酸銅及びその製造方法

技術分野

この発明は、市販の硫酸銅結晶（純度は、例えば 95～99.9 wt %）を純水に溶解した後、加熱濃縮し、初期析出物をろ過除去して不純物を取り除く工程からなる高純度硫酸銅の製造方法及びこれによって得られた高純度硫酸銅に関する。出発原料は、硫酸銅結晶ではなく、銅を硫酸を含有する酸で溶解したもの、あるいはこれらから製造した硫酸銅結晶を使用しても良い。

15 背景技術

硫酸銅（ Cu_2SO_4 ）は白色の粉末であるが、一般には五水和物（ $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）を言い、藍青色の結晶である。

硫酸銅は、電解液、顔料、殺虫剤、防腐剤、媒染剤、電池用材料、医薬などに利用されており、特に半導体装置等の電子部品への電気めっき液として使用される場合には、高純度の硫酸銅が求められている。

一般に市販されている硫酸銅は純度 95～99.9 wt %レベルのものであり、これをさらに高純度化し、4N～5Nレベル以上にする必要がある。

従来の技術として、電解液から電析させて回収した電解銅粉を原料とし、これを酸に浸漬することにより、Niを選択的に溶解除去し、濾過後に銅粉を硫酸に溶解させ、結晶させることによってNiの低い硫酸銅を得る方法が開示されている（例えば、特開 2001-10817 号公報参照）。

また、ニッケルを含む硫酸銅を水溶液とし、これを 80 ° C 以上に加熱し、このとき分離沈降してくる硫酸銅結晶と回収し、濃縮再結晶させることによって、ニッケルの含有量の少ない硫酸銅を得る技術が開示されている（例えば、特開 2001-31419 号公報参照）。

発明の開示

本発明は、市販の硫酸銅結晶を純水による溶解と加熱濃縮により、低コストで不純物を効率的に除去できる高純度硫酸銅の製造方法及びこれによって得られる高純度硫酸銅を提供することを目的とする。

本発明は、

1. 硫酸銅結晶を純水に溶解した後、蒸発濃縮を行い、初期に析出する結晶を除去した後、さらに蒸発濃縮することにより結晶化させ、これをろ過して高純度硫酸銅とし、さらに乾燥することを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法
2. 硫酸銅を純水に溶解した溶液の初期 pH を 2 ~ 4 とし、初期に析出する結晶を除去した後の溶液の pH を 2 以下にすることを特徴とする上記 1 記載の高純度硫酸銅の製造方法
3. 初期投入量に対して 10 wt % 以上の初期結晶を除去することを特徴とする上記 1 又は 2 記載の高純度硫酸銅の製造方法
4. 最終ろ過後のろ液を元の液量の 2 ~ 40 % とすることを特徴とする上記 1 ~ 3 のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法
5. 乾燥温度が 40 ~ 100 ° C であることを特徴とする上記 1 ~ 4 のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法
6. 純度が 99.99 wt % 以上であり、Fe、Cr、Ni 等の遷移金属が 3 wt ppm 以下であることを特徴とする高純度硫酸銅

7. 純度が99.99wt%以上であり、Fe、Cr、Ni等の遷移金属が3wtppm以下であること特徴とする上記1～5のそれぞれに記載の方法によって製造された高純度硫酸銅
8. 純度が99.99wt%以上であり、Ag、Cl含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする高純度硫酸銅。
9. 純度が99.99wt%以上であり、Ag、Cl含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする上記7記載の高純度硫酸銅。
- 10 10. 純度が99.99wt%以上であり、Na、K、Ca、Mgのアルカリ金属、アルカリ土類金属含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする高純度硫酸銅。
11. 純度が99.99wt%以上であり、Na、K、Ca、Mgのアルカリ金属、アルカリ土類金属含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする上記9記載の高純度硫酸銅。
- 15 12. 純度が99.99wt%以上であり、酸化物を含むSi含有量が、Si換算で10wtppm以下であることを特徴とする高純度硫酸銅。
13. 純度が99.99wt%以上であり、酸化物を含むSi含有量が、Si換算で10wtppm以下であることを特徴とする上記11記載の高純度硫酸銅。
- 20 を提供する。

図面の簡単な説明

図1は、高純度硫酸銅の製造方法のフローを示す図である。

25

発明の実施の形態

市販されている硫酸銅の代表的な不純物の分析値を表1に示す。なお、参考までに、その他の不純物を含めた総合分析値を、後段の表6に示す。

表 1 に示すように、この硫酸銅には、鉄、ニッケル、コバルト等の遷移
 金属、C a、C r、A l 等の不純物がそれぞれ 0. 5 ~ 1 0 0 w t p p m
 5 程度含有されている。また、これら以外にも、数 w t p p m ~ 数十 w t p
 p m の N a、K などのアルカリ元素、数十 w t p p b の U、T h などの放
 射性元素の不純物あるいは酸化物等の異物も含有されている。

この硫酸銅を、純水を使用して室温で溶解する。有機物、異物等の不純
 物が混入している場合には、活性炭処理して有機物、異物等の不純物をろ
 10 過し除去する。この際、A g 等の貴金属も除去できる。

有機物、異物等の不純物が混入していない場合には、この活性炭処理は
 不要である。未溶解の異物等が存在する場合は、ろ布等で除去しても良い
 が、後工程の初期結晶除去の時でも良い。硫酸銅を純水に溶解した溶液の
 初期 p H を 2 ~ 4 とする。この溶液の p H を 2 ~ 4 とする理由は、硫酸銅
 15 の極微細な水酸化物が析出することにより、初期結晶の析出を促すため
 ある。

次に、硫酸銅を溶解した溶液又はろ液を、5 0 ~ 1 0 0 ° C 程度の温度
 に加熱し、蒸発濃縮を行う。

表 1

20. w t p p m

| | F e | N i | C o | C a | C r | A l | N a | K | U | T h |
|---|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 原 | 8 1 | 4 . | 3 . | 3 . | 1 8 . | 3 . | 1 3 | 3 . | 0 . | 0 . |
| 料 | | 3 | 5 | 5 | 1 | 2 | | 1 | 0 1 | 0 2 |

蒸発濃縮した後、室温に冷却し、結晶を析出させる。この初期結晶には、
 不純物が多く含有され、析出した結晶は本来青色になるはずであるが、p
 H が 2 ~ 4 と高いことから、水酸化物が含有されているために緑色を呈し
 25 ている。また、これによって不純物を多く除去できるのである。この際、
 未溶解の不純物残渣も同時に除去することができる。

また、前記蒸発濃縮の度合を強めることにより、溶液量は減少し、初期結晶の量は増加し、また不純物の除去量も増加するが、ある量を超えると

5 不純物の除去量は、それ以上進まない。

このことから、初期投入量に対して10wt%以上の初期結晶（不純物を含む低品位の硫酸銅）を除去することが望ましい。また、使用する原料の純度が悪いほど、初期結晶の除去量を多くすることが望ましい。

初期に析出する結晶をろ過・除去した後、ろ液のpHを2以下にする。

10 これは、水酸化物を析出させず、かつ硫酸銅の析出を促すためである。そして、再度50～100°Cの温度に加熱し、蒸発濃縮を行う。

その後、室温まで冷却し、硫酸銅の結晶を析出させ、これをろ過して青色の高純度硫酸銅を得る。

最終ろ過後のろ液は、元の液量の2～40wt%とすることが望ましい。

15 すなわち、未結晶の硫酸銅を含む残液とし、初期結晶で除去できなかったNa、K等の結晶への混入を防ぐためである。乾燥温度は、40～100°Cが好ましい。40°C未満では、吸着水分を除去する時間がかかり過ぎ、また100°Cを超えると、五水塩の付着水が除去され硫酸銅の形態が変わってくるので、好ましくないからである。

20 以上の工程によって、表1に示す各種不純物は、それぞれ1wtppm又は0.1wtppm以下に減少し、4N～5Nレベル以上の高純度硫酸銅が得られる。

本高純度硫酸銅中のAg、Cl含有量は、それぞれ1wtppm以下であることが望ましい。硫酸銅をめっき液として使用した場合、Ag、Cl

25 はめっきに悪影響を及ぼし、膜中に濃縮するからである。

本高純度硫酸銅中のNa、K、Ca、Mgのアルカリ金属、アルカリ土
類金属含有量は、それぞれ1 w t p p m以下であることが望ましい。硫酸
5 銅を半導体装置の製造工程におけるめっき液として使用した場合、めっき
被膜に巻き込まれやすく、半導体の性能に悪影響を与えるからである。

さらに、本高純度硫酸銅中のSi量は（酸化物を含みSi換算で）10
w t p p m以下であることが望ましい。これらはめっき被膜中で異物とな
るからである。

10 上記本発明の、高純度硫酸銅の製造方法のフローを図1に示す。

実施例

次に、本発明の実施例について説明する。なお、本実施例はあくまで一
例であり、この例に制限されるものではない。すなわち、本発明の技術思
15 想の範囲内で、実施例以外の態様あるいは変形を全て包含するものである。

表1に示す不純物を含有する市販の99.9 w t %レベルの硫酸銅（ $\text{Cu}_2\text{SO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}$ ）250 gを純水1000 mlに、室温で溶解した。

次に、これを90°Cで加熱し、水を所定量蒸発させた。次いで、これ
を室温まで冷却し、初期結晶を析出させ、これをろ過した。

20 ろ液の量と初期結晶の重量との関係及び最終精製品（硫酸銅）に含まれ
る不純物含有量（代表的にFeの分析値を示す）との関係を表2に示す。

ろ液（溶液）の量が900 mlから600 mlとなるように、蒸発させ
た場合の初期結晶の重量は、蒸発と共に1 gから80 gと増加した。また、
これによって不純物Feの含有量は15 p p mから0.6 p p mと低下し
25 た。

しかし、10 w t %を超える初期結晶を除去しても不純物の低下はなく、
硫酸銅の収率が低下するので、初期投入量に対して10 w t %以上の初期
結晶を除去することが望ましいことが分かった。

表 2

| 溶液量 (m l) | 初期結晶の重量 (g) | 精製結晶 (F e) p p m |
|-----------|-------------|------------------|
| 9 0 0 | 1 | 1 5 |
| 8 0 0 | 2 5 | 3 |
| 7 0 0 | 5 0 | 0 . 8 |
| 6 0 0 | 8 0 | 0 . 6 |

- 5 次に、表 2 中の初期 5 0 g の結晶を除去して得られた純度を向上させた硫酸銅のろ液を、再度 9 0 ° C で加熱し、水を所定量蒸発させた。次いで、これを室温まで冷却し、精製硫酸銅結晶を析出させ、これをろ過した。

蒸発を極端に強めた場合、精製硫酸銅の中に N a や K 等の不純物が混入する危険性があるので、途中で蒸発を停止し、残液とした。

- 10 ろ液量（溶液量）、精製硫酸銅 ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}$) の結晶の重量及び精製硫酸銅結晶に含まれる不純物（代表的に N a 量で示す）を表 3 に示す。表 3 に示すように、蒸発後の溶液量の 3 0 0 ~ 1 0 m l への減少と共に、精製硫酸銅結晶は 1 5 0 ~ 2 3 0 g へと増加した。

- また、精製硫酸銅結晶中の N a 量は 0 . 3 ~ 1 . 0 p p m、さらに精製
15 硫酸銅結晶 2 3 0 g の場合には、5 w t p p m と急増した。このことから、過度な蒸発は、N a、K 等の不純物が好ましくないことが分かった。したがって、最終ろ過後のろ液を元の液量の 2 ~ 4 0 % とすることが望ましい。

表 3

| 溶液量 (m l) | 精製結晶の重量 (g) | 精製結晶 (N a) p p m |
|-----------|-------------|------------------|
| 3 0 0 | 1 5 0 | 0 . 3 |
| 2 0 0 | 1 8 0 | 0 . 3 |
| 1 5 0 | 2 0 0 | 0 . 4 |
| 1 0 0 | 2 1 0 | 1 . 0 |
| 1 0 | 2 3 0 | 5 |

上記硫酸銅の精製工程において、初期結晶を除去する工程で、300ml蒸発させた場合、さらに精製硫酸銅結晶を析出させる工程で、300mlに濃縮させた場合に、得られた精製硫酸銅の代表的な不純物の分析値を表4に示す。なお、参考までに、本精製硫酸銅のその他の不純物を含めた総合分析値を、後段の表7に示す。

この表4に示す通り、主な不純物を見ると、Fe 0.8wtppm、Ni 0.2wtppm、Co < 0.1wtppm、Ca < 0.1wtppm、Cr 0.1wtppm、Al 0.1wtppm、Na 0.4wtppm、K < 0.1wtppm、U < 0.005wtppm、Th < 0.005wtppm、Si 1.5wtppmとなり、表1と対比すれば明らかなように、本発明の実施例に示す簡単な蒸発とろ過工程により、著しい純度向上が確認できた。

これらの不純物は、半導体装置等を製造する場合の回路又は配線等への銅めっきにおいて、特にきらわれる不純物であり、これらの不純物の低減化は極めて有効である。

この硫酸銅結晶を用いて電気めっき及び無電解めっき液を建浴し、半導体ウエハー上に電気銅めっき及び無電解銅めっきを行い、異物（パーティクル）及びトレンチ内の埋め込み特性を測定した。なお、半導体ウエハーの表面には、銅配線を埋め込むためのトレンチが作られ、その表面にはTa₂Nなるバリアメタルがつけられている。さらにその上に、スパッタリング又はCVDでつけられた薄い銅の層がある。この上にめっきを実施した。この結果を表5に示す。

なお、電気めっき及び無電解めっき浴組成及びめっき条件は、次の通りである。

(電気めっき浴及びめっき条件)

めっき液として、硫酸銅：20 g/L (Cu)、硫酸：200 g/L、塩酸イオン60 mg/L (Cl)、添加剤 [光沢剤、界面活性剤] (日鉱メタルプレーティング社製：商品名 CC-1220)：1 mL/Lを使用した。

めっき条件は、めっき浴温 30 °C、陰極電流密度 2.0 A/dm²、陽極電流密度 2.0 A/dm²、めっき時間 1 (min) である。

(無電解めっき浴及びめっき条件)

10 無電解めっき液として、硫酸銅：4 g/L (Cu)、還元剤：ホルムアルデヒド (3.7%) 3 mL/L、錯化剤：EDTA・2Na 30 g/L、添加剤 1：シジピリジル 20 mg/L、添加剤 2：ポリエチレングリコール 20 mg/Lを使用した。

そして、めっき浴温 70 °C、pH 12.2 とし、30 分間めっきした。

表 4

15 4-1

wt ppm

| | Fe | Ni | Co | Ca | Cr | Al |
|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|
| 精製品 | 0.8 | 0.2 | <0.1 | <0.1 | 0.1 | 0.1 |

4-2

wt ppm

| | Na | K | U | Th | Si |
|-----|-----|------|--------|--------|-----|
| 精製品 | 0.3 | <0.1 | <0.005 | <0.005 | 1.5 |

表 5

| | めっき方法 | 異物数 (ヶ) | 埋め込み特性 |
|-----|--------|---------|--------|
| 実施例 | 電気めっき | 3 | 良好 |
| | 無電解めっき | 1 | 良好 |
| 比較例 | 電気めっき | 10 | 不良 |
| | 無電解めっき | 8 | 不良 |

比較例

表 1 に示す不純物を含有する市販の 99.9 wt % レベルの硫酸銅を用
5 いて、実施例と同様の条件で電気めっき及び無電解めっきを実施した。

この場合の、異物（パーティクル）及びトレンチ内の埋め込み特性を
実施例 1 と同様に測定し、その結果を同様に表 5 に示す。表 5 に示す通り、
比較例では電気めっき及び無電解めっきいずれも異物数が増加し、埋め込
み特性が不良となった。

10 表 5 に示すように、比較例に比べ、本発明の実施例における異物（パー
ティクル）は極めて少なく、またボイドや異物巻き込みがなく、埋め込み
特性に優れためっき被膜が得られた。

以上から、本発明は、市販の純度 95 ~ 99.9 wt % レベルの硫酸銅
を、比較的簡単な手法である純水による溶解と加熱濃縮により、低コスト
15 で不純物を効率的に取除できるという優れたものであることが分る。そし
て、これによって得られる高純度硫酸銅は、硫酸銅に含まれやすい遷移金
属元素やアルカリ金属元素、放射性元素などを低減させた硫酸銅が効率良
く得られることが確認できた。

20 発明の効果

本発明は、市販の純度 95 ~ 99.9 wt % レベルの硫酸銅を純水によ
る溶解と加熱濃縮により、不純物を効率的に除去でき、低コストで高純度
硫酸銅の製造できるという優れた効果を有する。

表6

原料硫酸銅

| 元素 | 濃度 (ppm wt) | 元素 | 濃度 (ppm wt) |
|-----|----------------|-----|----------------|
| L i | <0.01 | P d | <0.05 |
| B e | <0.01 | A g | <0.05 |
| B | 1 | C d | <0.1 |
| C | - | I n | Binder |
| N | - | S n | <1 |
| O | Matrix | S b | <0.5 |
| F | <0.1 | T e | <0.1 |
| N a | 1.3 | I | <0.1 |
| M g | 0.08 | C s | <0.1 |
| A l | 0.35 | B a | <0.05 |
| S i | 17 | L a | <0.05 |
| P | 2.3 | C e | <0.05 |
| S | Matrix | P r | <0.05 |
| C l | 8.5 | N d | <0.05 |
| K | <0.1 | S m | <0.05 |
| C a | <0.05 | E u | <0.05 |
| S c | <0.01 | G d | <0.05 |
| T i | 0.04 | T b | <0.05 |
| V | <0.01 | D y | <0.05 |
| C r | 1.8 | H o | <0.05 |
| M n | 0.02 | E r | <0.05 |
| F e | 21 | T m | <0.05 |
| C o | 0.01 | Y b | <0.05 |
| N i | 0.08 | L u | <0.05 |
| C u | Matrix | H f | <0.05 |
| Z n | <0.1 | T a | <5 |
| G a | <0.01 | W | <0.05 |
| G e | <0.05 | R e | <0.01 |
| A s | <0.05 | O s | <0.01 |
| S e | <0.1 | I r | 1.8 |
| B r | <0.1 | P t | <0.05 |
| R b | <0.01 | A u | <0.1 |
| S r | <0.01 | H g | <0.05 |
| Y | <0.01 | T l | <0.01 |
| Z r | <0.05 | P b | =<1.5 |
| N b | <0.05 | B i | <0.05 |
| M o | <0.05 | T h | <0.005 |
| R u | <0.05 | U | <0.005 |
| R h | <100 | | |

表 7

高純度硫酸銅

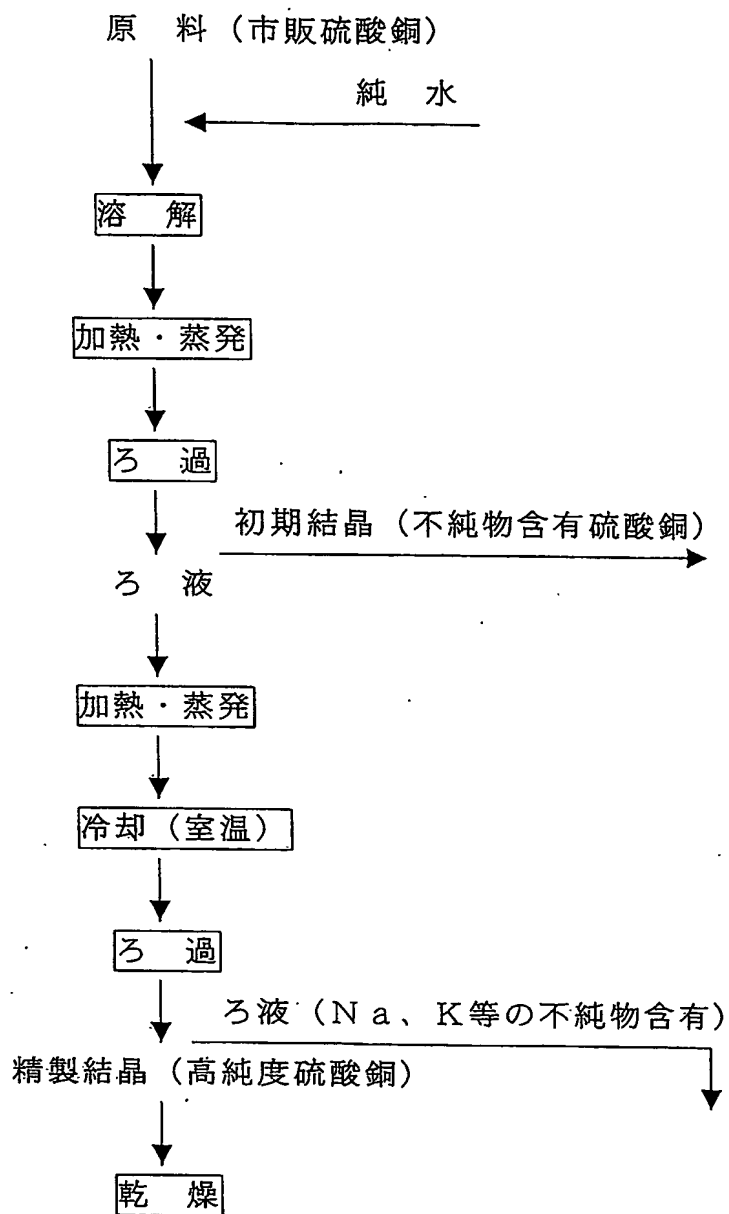
| 元素 | 濃度 (ppm wt) | 元素 | 濃度 (ppm wt) |
|-----|----------------|-----|----------------|
| L i | <0.01 | P d | <0.05 |
| B e | <0.01 | A g | <0.05 |
| B | 0.04 | C d | <0.1 |
| C | - | I n | Binder |
| N | - | S n | <1 |
| O | Matrix | S b | <0.5 |
| F | <0.1 | T e | <0.1 |
| N a | 0.4 | I | <0.1 |
| M g | <0.01 | C s | <0.1 |
| A l | 0.1 | B a | <0.05 |
| S i | 1.5 | L a | <0.05 |
| P | 0.1 | C e | <0.05 |
| S | Matrix | P r | <0.05 |
| C l | 0.8 | N d | <0.05 |
| K | <0.1 | S m | <0.05 |
| C a | <0.1 | E u | <0.05 |
| S c | <0.01 | G d | <0.05 |
| T i | <0.01 | T b | <0.05 |
| V | <0.01 | D y | <0.05 |
| C r | 0.1 | H o | <0.05 |
| M n | 0.03 | E r | <0.05 |
| F e | 0.8 | T m | <0.05 |
| C o | <0.01 | Y b | <0.05 |
| N i | 0.2 | L u | <0.05 |
| C u | Matrix | H f | <0.05 |
| Z n | 0.1 | T a | <5 |
| G a | <0.01 | W | <0.05 |
| G e | <0.05 | R e | <0.01 |
| A s | <0.05 | O s | <0.01 |
| S e | <0.1 | I r | <0.05 |
| B r | <0.1 | P t | <0.05 |
| R b | <0.01 | A u | <0.1 |
| S r | <0.01 | H g | <0.05 |
| Y | <0.01 | T l | <0.01 |
| Z r | <0.05 | P b | =<0.7 |
| N b | <0.05 | B i | <0.05 |
| M o | <0.05 | T h | <0.005 |
| R u | <0.05 | U | <0.005 |
| R h | <100 | | |

請 求 の 範 囲

- 5 1. 硫酸銅結晶を純水に溶解した後、蒸発濃縮を行い、初期に析出する結晶を除去した後、さらに蒸発濃縮することにより結晶化させ、これをろ過して高純度硫酸銅とし、さらに乾燥することを特徴とする高純度硫酸銅の製造方法。
2. 硫酸銅を純水に溶解した溶液の初期pHを2～4とし、初期に析出
10 する結晶を除去した後の溶液のpHを2以下にすることを特徴とする請求の範囲第1項記載の高純度硫酸銅の製造方法。
3. 初期投入量に対して10wt%以上の初期結晶を除去することを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項記載の高純度硫酸銅の製造方法。
4. 最終ろ過後のろ液を元の液量の2～40%とすることを特徴とする
15 請求の範囲第1項～第3項のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法。
5. 乾燥温度が40～100°Cであることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のそれぞれに記載の高純度硫酸銅の製造方法。
6. 純度が99.99wt%以上であり、Fe、Cr、Ni等の遷移金属が3wtppm以下であることを特徴とする高純度硫酸銅。
- 20 7. 純度が99.99wt%以上であり、Fe、Cr、Ni等の遷移金属が3wtppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のそれぞれに記載の方法によって製造された高純度硫酸銅。
8. 純度が99.99wt%以上であり、Ag、Cl含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする高純度硫酸銅。
- 25 9. 純度が99.99wt%以上であり、Ag、Cl含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする請求項7記載の高純度硫酸銅。

10. 純度が99.99wt%以上であり、Na、K、Ca、Mgのアルカリ金属、アルカリ土類金属含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする高純度硫酸銅。
11. 純度が99.99wt%以上であり、Na、K、Ca、Mgのアルカリ金属、アルカリ土類金属含有量がそれぞれ1wtppm以下であることを特徴とする請求項9記載の高純度硫酸銅。
12. 純度が99.99wt%以上であり、酸化物を含むSi含有量が、
- 10 Si換算で10wtppm以下であることを特徴とする高純度硫酸銅。
13. 純度が99.99wt%以上であり、酸化物を含むSi含有量が、Si換算で10wtppm以下であることを特徴とする請求項11記載の高純度硫酸銅。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G1/00-23/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS online

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X A | JP 2001-31419 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 06 February, 2001 (06.02.01), Description; page 2, right column, line 49 to page 3, left column, line 11 (Family: none) | 1-2, 4 3, 5-13 |
| X A | JP 05-262523 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Description; page 2, right column, lines 17 to 40 (Family: none) | 6-13 1-5 |
| X A | JP 47-40634 B1 (Nittetsu Mining Co., Ltd.), 14 October, 1972 (14.10.72), Description; page 1, left column, line 35 to right column, line 17; page 2, left column, line 41 to right column, line 28 (Family: none) | 6-13 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2003 (06.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10251

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 09-202619 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 August, 1997 (05.08.97), (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 07-53213 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 28 February, 1995 (28.02.95), (Family: none) | 1-13. |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01G 1/00-23/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS online

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|-------------------|
| X A | JP 2001-31419 A (住友金属鉱山株式会社) 2001.02.06 明細書第2頁右欄第49行~第3頁左欄第11行 (ファミリーなし) | 1-2, 4 3, 5-13 |
| X A | JP 05-262523 A (住友金属鉱山株式会社) 1993.10.12 明細書第2頁右欄第17行~同頁同欄第40行 (ファミリーなし) | 6-13 1-5 |
| X A | JP 47-40634 B1 (日鉄鉱業株式会社) 1972.10.14 明細書第1頁左欄第35行~同頁右欄第 | 6-13 1-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.11.03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 廣野 知子



4G 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | 17行、第2頁左欄第41行～同頁右欄第28行 (ファミリーなし) | |
| A | JP 09-202619 A (住友ベークライト株式会社) 1997. 08. 05 (ファミリーなし) | 1-13 |
| A | JP 07-53213 A (住友金属鉱山株式会社) 1995. 02. 28 (ファミリーなし) | 1-13 |